

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭60—22922

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>  
B 01 D 53/36  
B 01 J 29/06

識別記号  
1 0 1

庁内整理番号  
Z 8314—4D  
7059—4G

⑬ 公開 昭和60年(1985)2月5日

発明の数 2  
審査請求 未請求

(全 8 頁)

## ⑭ アンモニア還元脱硝法および装置

① 特 願 昭58—130767

② 出 願 昭58(1983)7月20日

⑦ 発 明 者 加藤泰良  
呉市宝町3番36号バブコック日  
立株式会社呉研究所内

⑧ 発 明 者 小西邦彦  
呉市宝町3番36号バブコック日

立株式会社呉研究所内

⑦ 発 明 者 大田雅夫  
呉市宝町3番36号バブコック日  
立株式会社呉研究所内  
① 出 願 人 バブコック日立株式会社  
東京都千代田区大手町2丁目6  
番2号

④ 代 理 人 弁理士 川北武長

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

アンモニア還元脱硝法および装置

## 2. 特許請求の範囲

(1) 二酸化窒素 ( $\text{NO}_2$ ) とアンモニア ( $\text{NH}_3$ ) から窒素 ( $\text{N}_2$ )、亜酸化窒素 ( $\text{N}_2\text{O}$ ) および水 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) とを生成する反応と、 $\text{N}_2\text{O}$  と  $\text{NH}_3$  から  $\text{N}_2$  と  $\text{H}_2\text{O}$  を生成する反応の両者に活性を有する触媒を用い、面積速度 (ガス量/触媒の全外表面積) を  $3 \text{ m}/\text{h}$  以下、および  $\text{NH}_3$  濃度/ $\text{NO}_2$  濃度比を 1.3 以上で処理することを特徴とするアンモニア還元脱硝法。

(2) 特許請求の範囲第1項において、前記触媒は水素および/または鉄置換型ゼオライトであることを特徴とするアンモニア還元脱硝法。

(3) 特許請求の範囲第1項または第2項において、 $\text{NO}_2$  と  $\text{NH}_3$  から  $\text{N}_2$ 、 $\text{N}_2\text{O}$  および  $\text{H}_2\text{O}$  を生成する反応に活性を有する触媒が上流側に、ならびに  $\text{N}_2\text{O}$  と  $\text{NH}_3$  から  $\text{N}_2$  と  $\text{H}_2\text{O}$  とを生成する反応に活性な触媒が後流側にそれぞれ充填された反応器を用い、面積速度が 3

$\text{m}/\text{h}$  以下、 $\text{NH}_3$  濃度/ $\text{NO}_2$  濃度比が 1.3 以上の条件で前記反応を行なうことを特徴とするアンモニア還元脱硝法。

(4) 一般式  $\text{-M}_x/\text{nO} \cdot \text{yAl}_2\text{O}_3 \cdot \text{zSiO}_2 \cdot \text{mH}_2\text{O}$  (ここで  $x$ 、 $y$  および  $z$  は整数、 $M$  は任意の金属元素、 $n$  は  $M$  の原子価を示す) で表わされるゼオライト構造を有する化合物の  $M$  元素の一部または全部が水素または/および鉄原子により置換された触媒を反応容器内に充填したことを特徴とするアンモニア還元脱硝装置。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は、窒素酸化物のアンモニア還元脱硝法および装置に係り、特に脱硝時に副生する亜酸化窒素 (酸化二窒素、 $\text{N}_2\text{O}$ ) の濃度を低レベルに抑え、また二酸化窒素 ( $\text{NO}_2$ ) をアンモニア還元するに好適な脱硝方法および装置に関するものである。

排ガス中に含有される窒素酸化物 ( $\text{NO}_x$ ) を触媒を用いてアンモニア還元し、無害な窒素と水にする、いわゆるアンモニア接触還元脱硝法は、装

置構造が簡単であるなどの多くの長所を有しており、大型ボイラ等の燃焼装置の排ガスの脱硝などに多数実用化されている。また上記方法に用いられる触媒としては、チタン(Ti)、バナジウム(V)、タングステン(W)、モリブデン(Mo)などの酸化物を主体とした、性能および寿命の両面に優れたものが実用に供せられている。

しかしながら、本発明者らの検討では、上記した触媒を用いた脱硝プロセスは、窒素酸化物が一酸化窒素(NO)である場合、または50%以上のNOと50%以下の二酸化窒素(NO<sub>2</sub>)から構成される場合には有効であるが、NO<sub>2</sub>を主体とする場合や亜酸化窒素(酸化二窒素、N<sub>2</sub>O)を含有する場合にはあまり効果がないことが明らかとなった。すなわち、第1図は、NO<sub>x</sub>中のNO<sub>2</sub>の比率が80%である排ガス(ガス組成：NO<sub>2</sub> 800ppm、NO 200ppm、NH<sub>3</sub> 1500ppm、O<sub>2</sub> 20%、H<sub>2</sub>O 2%)を従来触媒を用いてNH<sub>3</sub>還元した場合の結果を示したものであるが(図中、1はTiO<sub>2</sub>-Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒、2はTiO<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>触媒の場合)、この図から

も明らかなように、排ガス中のNO<sub>2</sub>およびNOは確かに減少させ得るものの、反面N<sub>2</sub>Oを多量に副生し、実質的な脱硝性能は低いものとなることがわかる。このように、NO<sub>2</sub>が主体である窒素酸化物のNH<sub>3</sub>還元脱硝法では、副生するN<sub>2</sub>Oの除去が重要な課題となる。

また、第2図は、従来の脱硝触媒(図中、1、2は前述と同じ触媒、3はTiO<sub>2</sub>-W<sub>2</sub>O<sub>5</sub>触媒を示す)を用いてN<sub>2</sub>O(ガス組成：N<sub>2</sub>O 1000ppm、NH<sub>3</sub> 1000ppm、O<sub>2</sub> 20%、H<sub>2</sub>O 2%)のアノニア還元を行つた結果を示したものであるが、図に示されるように従来の脱硝触媒は、N<sub>2</sub>Oのアノニア還元には不活性であるだけでなく、逆にN<sub>2</sub>Oを副生する傾向にあることがわかる。従つて、排ガス中のNO<sub>x</sub>として、NOまたはNO<sub>2</sub>以外にN<sub>2</sub>Oが含有される場合には、N<sub>2</sub>Oはそのまま残存されることになり、この場合にもN<sub>2</sub>Oの除去が重要な課題となることがわかる。

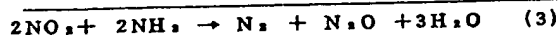
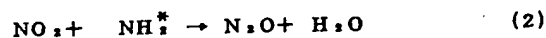
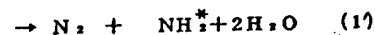
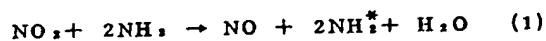
上記した従来型触媒の性質はこれまで知られていなかったが、これは、N<sub>2</sub>Oの分析法が難しく、

脱硝反応に副生するN<sub>2</sub>Oが、検討されなかつたことと、脱硝性能の評価がNOを主体にして検討されてきたことによるものと考えられる。このため、従来はN<sub>2</sub>OのNH<sub>3</sub>還元を試みた例はなく、また当然のことながらその反応に高活性な触媒も見出されていなかった。

硝酸プラント、金属の酸洗工場、硝酸塩の熱分解炉、あるいは特殊な例として核燃料の再処理における硝酸溶解工程などからの排ガスは、いずれも高濃度の窒素酸化物(NO<sub>x</sub>の大半がNO<sub>2</sub>で占められる)を含有しており、公害対策あるいは後続設備への影響を防止するという観点から、その除去法が種々検討されている。これらの中ではアルカリ洗浄法が現在最も多く実用化されているが、この方法はNO<sub>x</sub>の除去率が低く、また排水処理を必要とするなどの問題がある。このためボイラの排煙脱硝法で好成績を上げているアノニア接触還元脱硝法のような簡素な乾式処理法の開発が望まれている。

しかしながら、上記した排ガスにアノニア接

触還元脱硝法を適用すると、N<sub>2</sub>Oを多量に副生するという問題を生じ、実用プロセスにはなり得ない。これは、上記した排ガス中のNO<sub>x</sub>の大半がNO<sub>2</sub>の形態をとっており、この点で一酸化窒素(NO)を主体とするボイラ排ガスとは性状が異なっているためである。すなわち、本発明者らの検討結果によれば、NO<sub>2</sub>とNH<sub>3</sub>の反応は、(1)、(1')および(2)式の素反応を介して進行し、総括的には(3)式で表わされる。



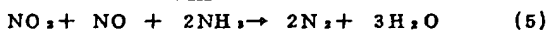
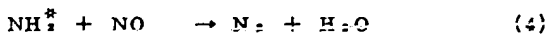
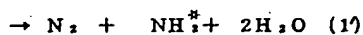
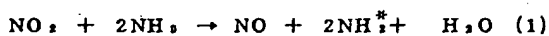
NH<sub>3</sub><sup>\*</sup>：触媒上に吸着した中間体

この反応機構は触媒種によらないため、公知のどのような脱硝触媒を用いても、NO<sub>2</sub>のNH<sub>3</sub>還元脱硝法では(2)式によるN<sub>2</sub>Oの副生は避け得ないものと考えられる。

また還元性の強い金属の酸洗または硝酸溶解時にはN<sub>2</sub>Oを多量に発生することがいわれている。

このように、アンモニア還元脱硝時に $N_2O$ を副生する潜在的な $N_2O$ の発生源を含め、 $N_2O$ の除去を必要とするプラントは極めて多く、 $N_2O$ を選択的に除去する方法の開発が強く望まれている。

このため、本発明者らは $N_2O$ の低減策について種々検討し、脱硝反応に先立ち $NO_2$ の一部を接触分解により $NO$ に転換して排ガス中の $NO_2$ 組成を $[NO]/[全NO_x] \geq 0.5$ に調整した後、通常のアンモニア還元脱硝反応を行なわせる方法を提案した。この方法は、下記のように $NH_3$ を $NO$ で消費させ、(2)式の $N_2O$ の副生反応の進行を防止しようというものである。



この2段方式による脱硝方法は、 $N_2O$ の副生を数ppm以下という低レベルに押えることが可能であり、原理的にも優れた方法であるが、装置構造および制御が複雑になり、実用上の問題がある。この

ため、 $NO$ と同様に $NO_2$ を一段でアンモニア還元することができる脱硝プロセスの開発が切望されている。

本発明の目的は、 $N_2O$ の $NH_3$ による還元反応に高活性な触媒、およびそれを用いた $N_2O$ のアンモニア還元脱硝方法を提供することにある。

本発明の他の目的は、 $N_2O$ を副生することなく、 $NO_2$ を1段で $NH_3$ 還元することができる脱硝方法とその装置を提供することにある。

本発明者らは、種々の金属酸化物よりなる触媒の $N_2O-NH_3$ 反応(下記(6)式)に対する活性について検討した。



その結果、バナジウム(V)、タングステン(W)シロム(Cr)、マンガン(Mn)、コバルト(Co)などの遷移金属酸化物を活性成分とする公知の触媒ではいづれも $N_2O$ のアンモニア還元反応を促進することはできなかつた。これに対し、モルデナイト、Y型ゼオライトなどのゼオライト中のアルカリ金属またはアルカリ土類金属の一部もしくは全部を、

鉄(Fe)または水素で置換したものが、 $N_2O$ のアンモニア還元反応に特異的に高活性を有することを見出し、本発明に到達したものである。

要するに本発明は、天然もしくは合成ゼオライトのアルカリ金属あるいはアルカリ土類金属を、水素または/および鉄で置換して $N_2O$ のアンモニア還元活性を賦与し、触媒としたものである。

また本発明は、上記 $N_2O$ のアンモニア還元脱硝触媒が、 $NO_2$ と $NH_3$ の反応(前記(3)式)にも活性である点を利用し、 $NO_2$ を一段で脱硝できるようにしたものである。すなわち、上記触媒を用い、反応条件を特定値に選定することにより、 $NO_2$ のアンモニアによる還元反応とその反応により生成した $N_2O$ のアンモニア還元反応とを同一触媒層内で逐次に進行させ、1段で $N_2O$ を副生することなく $NO_2$ をアンモニア還元できるようにしたものである。

本発明に用いる触媒は、ゼオライトの骨組構造中にFeまたはHイオンが組み込まれていることが重要である。すなわち、本発明による水素および

/または鉄置換型ゼオライト触媒中の置換イオンは特異な性質を有し、金属酸化物単独または担体に担持された酸化物中のイオンとは化学的にまったく異つた挙動を示し、従つてその触媒もアルミナ、シリカ、あるいはシリカアルミナに担持された酸化鉄触媒とは本質的に異なるものである。

一般にゼオライトは、原らの「ゼオライト、基礎と応用」、閉鎖社刊(1980)に示されるように、複雑な骨組構造を有するアルミノケイ酸塩であり、一般に $xM_2/nO \cdot yAl_2O_3 \cdot zSiO_2 \cdot nH_2O$ (ここでMはNa、K、Caなどの任意の金属元素であり、nはその原子価)で示される。この金属元素Mは、通常、アルカリ金属または、アルカリ土類金属であり、それらを水素や他の遷移金属陽イオンなどで置換することができる。本発明で使用可能なゼオライトは、上記の性質を有するものであればどのようなものでもよいが、触媒の耐熱性および活性の点から、 $SiO_2/Al_2O_3$ 比が3以上である、いわゆる高シリカゼオライトが適し、具体的には、モルデナイト、クリノプテライト、ホージ

ヤサイト、ゼオライトYなどが好適である。また上記ゼオライトにおける水素および鉄置換の方法は、その目的を達成することができればどのような方法であつてもよく、ゼオライトの骨組構造が保持された水素または／および鉄置換型ゼオライトが得られる限り、本発明の範囲に含まれる。

本発明の触媒は、典型的には天然もしくは合成されたモルデナイト、クリノプチライト、ホージヤサイトなどのゼオライトを、塩酸、塩化アンモニウム( $\text{NH}_4\text{Cl}$ )水溶液、塩化第二鉄( $\text{FeCl}_2$ )水溶液または硝酸第二鉄( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ )水溶液中に浸漬し、上記ゼオライト中のアルカリ金属またはアルカリ土類金属イオンを水素または／および鉄イオンに置換した後、500℃程度で焼成して製造することができる。この場合、塩化アンモニウムと塩化第二鉄の混合水溶液を用いれば、鉄よりも水素が多く置換された触媒が得られ、また硝酸第二鉄水溶液を用いればほぼ純鉄で置換された触媒が得られ、また塩化アンモニウム水溶液と硝酸第二鉄水溶液を組合せて用いれば水素よりも鉄が多く

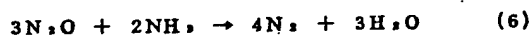
置換された触媒を得ることができる。

次に本発明による触媒を $\text{N}_2\text{O}$ 含有ガスの脱硝に用いる場合の系統図を第3図に示す。配管4により導びかれたガスは配管5からアンモニアを注入され、反応器6内の触媒層7に入り、ここで排ガス中の $\text{N}_2\text{O}$ は無害な窒素と水に容易にアンモニア還元され、配管8から排出される。

さらに上記触媒を用いて一段プロセスで $\text{NO}_x$ を $\text{N}_2$ に脱硝する原理について説明する。

第4図に示すように、(3)式の $\text{NO}_x$ と $\text{NH}_3$ の反応と $\text{N}_2\text{O}$ のアンモニア還元反応の両者に活性である触媒を多量に充てんした反応器を用い、(3)式の反応に必要なアンモニア量の大過剰を注入した条件で $\text{NO}_x$ のアンモニア還元を実施すると、図に示すような2つの反応帯が触媒層内に形成される。即ち、触媒層の入口近傍では、反応速度の速い(3)式が優先的に進行し $\text{NO}_x$ と $\text{NH}_3$ から $\text{N}_2$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ および水を生成する第1の反応帯、すなわち $\text{NO}_x-\text{NH}_3$ 反応帯が形成される。触媒層は十分長いので、ここで生成した $\text{N}_2\text{O}$ と、過剰に注入され、(3)式の

反応で使用されずに残った $\text{NH}_3$ は、触媒のもつ $\text{N}_2\text{O}$ の $\text{NH}_3$ 還元活性の働きにより(6)式のように反応し、 $\text{N}_2$ と $\text{H}_2\text{O}$ になり、第2の反応帯、すなわち $\text{N}_2\text{O}$ のアンモニア還元ゾーンが形成される。



このように触媒種と反応条件を適当に選定すれば、単一の触媒層で $\text{NO}_x$ を $\text{N}_2$ と $\text{H}_2\text{O}$ にまでアンモニア還元することができる。

本発明の脱硝法においては、次のように触媒および反応条件が選定される。

第1に、使用する触媒が(3)式の $\text{NO}_x-\text{NH}_3$ 反応と(6)式の $\text{N}_2\text{O}$ の還元反応両者に活性である必要がある。このような触媒としては、本発明者らによつて見出された前述のHおよび／またはFe置換型ゼオライト触媒があげられ、特にモルデナイト、ゼオライトYなどの高シリカゼオライト触媒が好適である。

第2に、注入する $\text{NH}_3$ 量としては、(3)式と(5)式の2つの反応を完結させるに十分な $\text{NH}_3$ 量を選ぶ必要がある。このためには、ガス中の全 $\text{NO}_x$ と注

入 $\text{NH}_3$ との比( $\text{NH}_3/\text{NO}_x$ と記す)を量論的には1.34以上、特に1.6以上に選定することが好ましい。

第3に、触媒層内で前述の2つの反応帯が形成されるように触媒を充てんする必要がある、このため前述の触媒の場合には面積速度 $AV$ (処理ガス量/触媒の全外表面積)の値が5以下、特に3以下に選定することが好ましい。

以上の3つの条件を満足させることにより、 $\text{N}_2\text{O}$ の副生量の抑制下に $\text{NO}_x$ を $\text{N}_2$ と $\text{H}_2\text{O}$ までアンモニア還元することができる。

本発明に用いる反応器としては、第4図に示すように $\text{NO}_x-\text{NH}_3$ 反応および $\text{N}_2\text{O}-\text{NH}_3$ 反応の両方に活性な単一の触媒を充填したものでもよいが、第5図に示すように、反応器9の前流側(3)式の $\text{NO}_x-\text{NH}_3$ 反応に優れた活性を有する触媒層10を、および後流側に $\text{N}_2\text{O}-\text{NH}_3$ 反応活性に優れた触媒層11を設けたものを用いる、全体の触媒使用量を低減させることができる。なお、4は被処理ガス配管、5はアンモニア注入配管8は処理ガ

ス配管である。

次に第6図は、本発明の触媒を $\text{NO}_x$ 含有ガスの脱硝に用いる場合の他の系統図を示すものである。配管4により導かれた $\text{NO}_x$ 含有ガスは、アンモニア注入配管5からアンモニアを注入された後、公知の脱硝触媒を充てんした反応器12に導入され、前述の(3)式の反応により酸素と $\text{N}_2\text{O}$ および水と共にアンモニア還元される。ここで排ガスはさらにアンモニア注入配管7からアンモニアが注入されたのち、本発明による触媒11を充てんした反応器13に導かれ、 $\text{N}_2\text{O}$ は前述の(6)式に示すようにアンモニア還元される。これにより、 $\text{NO}_x$ を主体とするガスであつても $\text{N}_2\text{O}$ を副生することなく脱硝処理することができる。

以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。

#### 実施例1～3（触媒の製造例）

モルデナイト、ホージャサイト、およびゼオライトYの粉末各々10gを塩化アンモニウムおよび塩化第2鉄の混合水溶液（ $\text{NH}_4\text{Cl}$  50g/l、

$\text{FeCl}_2$  10g/l）100ml中に24時間浸漬した後、1lの水で洗浄濾過し、ついで150℃で乾燥した。得られた粉末を全圧3トンで10mm径、5mm厚に成形後、500℃で2時間焼成し、本発明の触媒A、BおよびCを得た。

#### 実施例4～6（触媒の製造例）

実施例1において、塩化アンモニウム-塩化第2鉄混合溶液の代りに硝酸第2鉄（ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ ）水溶液をそれぞれ20g/l、5g/lおよび1g/lを用い、これらの溶液にモルデナイト粉末各々10gを浸漬し、他は実施例1と同様にして本発明の触媒D、EおよびFを得た。

#### 実施例7～9（触媒の製造例）

モルデナイト、ホージャサイトおよびゼオライトYの粉末各々10gを塩化アンモニウム水溶液（50g/l）に24時間浸漬したのち、1lの水で水洗後、濾過して得られたスラリーをさらに1g/lの硝酸第2鉄溶液に浸漬し、以下、実施例1と同様にして本発明の触媒G、HおよびIを得た。

#### 比較例1～6（比較触媒の製造例）

実施例1～9に用いたモルデナイト、ホージャサイト、ゼオライトYを比較触媒1～3とし、また $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末、シリカアルミナ（ $\text{SiO}_2$  70wt%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  30wt%）および酸化チタン（ $\text{TiO}_2$ ）粉末各々10gに、硝酸第2鉄1gと水3mlを加え、乳鉢中で混練し、以下、実施例1と同様に乾燥、成形、焼成したものを、比較触媒4、5および6とした。

以上の実施例および比較例で得られた触媒を10～20メッシュに粉砕し、これを用いて次に示す条件で $\text{N}_2\text{O}$ のアンモニア還元反応に対する活性を調べた。

##### (1) ガス組成

$\text{N}_2\text{O}$	1.000 ppm
$\text{NH}_3$	1.000 ppm
$\text{O}_2$	2.0 %
$\text{H}_2\text{O}$	2 %
$\text{N}_2$	残り

##### (2) 空間速度 (SV) 10,000 $\text{h}^{-1}$

##### (3) 反応温度 300～500℃

##### (4) $\text{N}_2\text{O}$ 分析法 赤外線分光光度法

第7図に実施例1～3の触媒A、B、C、および比較触媒1～3の $\text{N}_2\text{O}$ のアンモニア還元性能を示す。図中、A、B、Cは本発明の触媒A、B、C、比1、比2、比3は比較触媒1、2、3をそれぞれ示す。図の結果から、酸化鉄を活性成分とする比較触媒、水素および鉄置換を行わないゼオライト触媒（比較例1～3）は $\text{N}_2\text{O}$ のアンモニア還元活性を有していないのに対し、本発明による水素および鉄置換ゼオライト触媒A、B、Cはいずれも高い $\text{N}_2\text{O}$ の還元活性を有することがわかる。

また第1表は、実施例1～9までの触媒および比較触媒1～6の450℃における $\text{N}_2\text{O}$ の除去率と、元素分析結果にもとづく水素または鉄の置換率を示したものである。本表から明らかなように、ゼオライト中のアルカリ金属またはアルカリ土類金属が水素または鉄に置換されることにより $\text{N}_2\text{O}$ のアンモニア還元反応に対する活性が著しく向上することがわかる。さらに交換可能な陽イオンの

全部を鉄に置換するのではなく、鉄と水素の両者によつて置換された場合に高活性を示すようになることがわかる。

第 1 表

	触 媒	ゼオライト名	置換率(%)注)		450℃における N <sub>2</sub> O除去率(%)
			H	F <sub>e</sub>	
実 施 例	1 A	モルデナイト	42	35	86
	2 B	ホージャサイト	51	29	84
	3 C	ゼオライトY	55	40	94
	4 D	モルデナイト	4	84	75
	5 E	モルデナイト	2	51	63
	6 F	モルデナイト	2	37	21
	7 G	モルデナイト	25	61	97
	8 H	ホージャサイト	20	71	93
	9 I	ゼオライトY	12	81	99
比 較 例	1 比較触媒 1	モルデナイト	1	5	5
	2 2	ホージャサイト	0.5	6	-2
	3 3	ゼオライトY	<0.1	<0.1	0
	4 4	—	—	—	-45
	5 5	—	—	—	-35
	6 6	—	—	—	-33

注) 置換率:  $xM_2/nO \cdot yAl_2O_3 \cdot zSiO_2 \cdot mH_2O$   
における全Mに対するHおよびF<sub>e</sub>の  
当量%

O<sub>2</sub> 20%

H<sub>2</sub>O 2%

N<sub>2</sub> 残

(2) 反応温度 450℃

(3) 面積速度 AV 10、7、5、3、1 m/λ

なお、NO<sub>2</sub>及びN<sub>2</sub>Oの分析には、ケミルミ法式のNO<sub>2</sub>計及び赤外分光光度法を用いた。ここで、NO<sub>2</sub>の減少率ならびにN<sub>2</sub>Oの副生率は次式により定義される。

$$\text{NO}_2 \text{ の減少率 } (\%) = \frac{\text{触媒層入口 NO}_2 \text{ 濃度} - \text{触媒層出口 NO}_2 \text{ 濃度}}{\text{触媒層入口 NO}_2 \text{ 濃度}} \times 100$$

$$\text{N}_2\text{O 副生率 } (\%) = \frac{\text{触媒層出口 N}_2\text{O 濃度}}{\text{触媒層入口 NO}_2 \text{ 濃度}} \times 100$$

比較例 7

実施例 10 の試験条件のうち、NH<sub>3</sub>濃度を 1000 ppm (NH<sub>3</sub>/NO<sub>2</sub> = 1.0) とする他は、実施例 10 と同様に試験を行なった。

第 8 図に実施例 10 および比較例 7 の試験結果を示した。図中、D は実施例 10、比 7 は比較例

上記実施例 1～9 によれば、従来、アンモニア還元できなかった N<sub>2</sub>O をアンモニア還元により脱硝することが可能となる。さらに、硝酸プラント排ガスのような NO<sub>2</sub> が高比率で含有される場合に発生する N<sub>2</sub>O を、本発明になる触媒により除去することができる。

次に本発明の触媒を用いた NO<sub>2</sub> 含有ガスのアンモニア還元脱硝の実施例を述べる。

#### 実施例 10

モルデナイト中の Na、K および Ca の 4.2 当量分を水素 (H) で、かつ 3.5 当量分を鉄 (F<sub>e</sub>) で置換した H、F<sub>e</sub>-モルデナイト触媒の打錠成形体を破砕後、10～20 メッシュに整粒したもの 50 ml を内径 30 mm のガラス製反応管に充てんし、次の反応条件下で NO<sub>2</sub> のアンモニア還元試験を実施し、NO<sub>2</sub> の減少率ならびに N<sub>2</sub>O の副生率を調べた。

#### (1) ガス組成

NO<sub>2</sub> 1000 ppm

NH<sub>3</sub> 1800 ppm (NH<sub>3</sub>/NO<sub>2</sub> = 1.8)

7 の場合を示す。本図より、本発明方法 (実施例 10) が NO<sub>2</sub> のアンモニア還元脱硝時の副生 N<sub>2</sub>O の低限に極めて有効であることがわかる。さらに NH<sub>3</sub> 濃度が高い実施例 10 では、AV の低下 (接触時間の増大) に伴いまず NO<sub>2</sub> の減少と N<sub>2</sub>O 副生量の増大が起り、ついで N<sub>2</sub>O の NH<sub>3</sub> 還元反応により N<sub>2</sub>O の減少が起るが、NH<sub>3</sub> 濃度の低い比較例 7 では、N<sub>2</sub>O の NH<sub>3</sub> 還元反応が進行し得ず、AV 値をいくら低下せしめても N<sub>2</sub>O の低減効果が生じないことがわかる。

また本図の結果から、本発明を規定する AV 値としては 5 以下、望ましくは 3 以下とするのがよいことがわかる。

#### 実施例 11

実施例 10 の試験条件において、AV = 1.0 m/λ、NH<sub>3</sub> 濃度 = 500～2000 ppm とする他は、実施例 10 と同様に試験を行なった。

第 9 図に、実施例 11 の結果を示したが、この図から N<sub>2</sub>O の副生を生じさせないためには、NH<sub>3</sub>/NO<sub>2</sub> 比を量論値 4/3 以上、特に 1.6 以上にす

ることが好ましいことがわかる。

#### 比較例 8

実施例 10 において、触媒として NO のアンモニア還元脱硝法に一般に用いられている酸化チタン-五酸化バナジウム触媒 ( $TiO_2-V_2O_5$  触媒) を用いる他は、実施例 10 と同様に試験を行なった。

第 10 図に実施例 10 と比較例 8 の結果を比較して示した。図中、D は実施例 10 の場合、比 8 は比較例 8 の場合である。本図からも、 $N_2O$  分解率の高い触媒を特定条件で用いる本発明方法が有効な方法であることがわかる。

#### 実施例 12~14

実施例 10 の試験条件において、AV を  $3\text{ m}^3/\text{h}$  と一定にし、モルデナイト、ホージャサイトおよびゼオライト Y の水素および鉄置換体を触媒に用いる他は実施例 10 と同様の試験を行なった。なお、このとき使用した各触媒の水素および鉄の置換率は、各出発ゼオライト中の Na、K あるいは Ca の全量に対する当量%で表わすと第 2 表のようである。

第 2 表

触 媒 名	置 換 率 (%)	
	H	F <sub>e</sub>
H 及び F <sub>e</sub> 置換型 モルデナイト	25	64
H 及び F <sub>e</sub> 置換型 ホージャサイト	35	45
H 及び F <sub>e</sub> 置換型 ゼオライト Y	40	53

また第 3 表に、実施例 12~14 の触媒の性能をまとめて示したが、この結果から本発明の実施に際し、水素および鉄置換型ゼオライトが好結果を与えることがわかる。

第 3 表

実施例 No.	NO <sub>x</sub> 減少率 (%)	N <sub>2</sub> O 副生率 (%)
12	99.7	0.1 以下
13	99.6	"
14	99.9	"

以上、本発明によれば、NO<sub>x</sub> を主体とする NO<sub>x</sub> を含有する排ガスの接触アンモニア還元脱硝処理が可能となる。

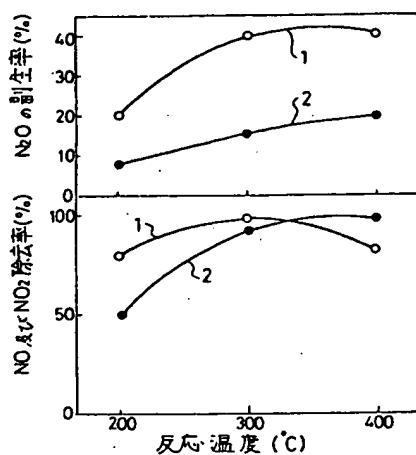
#### 4. 図面の簡単な説明

第 1 図は、従来触媒の NO<sub>x</sub> のアンモニア還元性能と N<sub>2</sub>O の副生率を示す図、第 2 図は従来触媒の N<sub>2</sub>O のアンモニア還元性能を示す図、第 3 図は、本発明に用いる脱硝装置の概略図、第 4 図は、本発明を原理的に説明する図、第 5 図および第 6 図は、それぞれ本発明の一実施例を示す反応器の説明図、第 7 図は、本発明になる触媒と比較触媒の N<sub>2</sub>O のアンモニア還元性能を示す図、第 8 図は本発明の実施例 1 と比較例 7 との比較結果を示す図、第 9 図は、本発明の実施例 11 の結果を示す図、第 10 図は、本発明の実施例 10 の結果を示す図である。

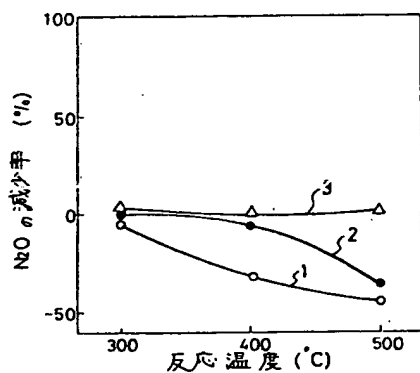
1…実施例 1 の場合、2…比較例 1 の場合、3…比較例 2 の場合、4…被処理ガス配管、5…アンモニア注入配管、6、9、12、13…反応器、8…処理ガス配管、10…NO<sub>x</sub>-NH<sub>3</sub> 反応活性触媒、11…N<sub>2</sub>O-NH<sub>3</sub> 反応活性触媒。

代理人 弁理士 川 北 武 長

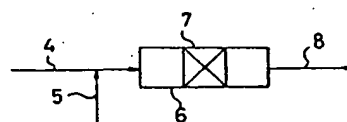
第 1 図



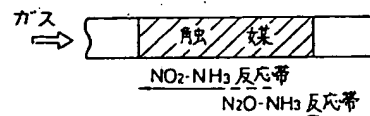
第 2 図



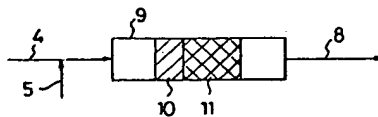
第 3 図



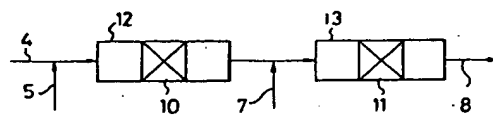
第 4 図



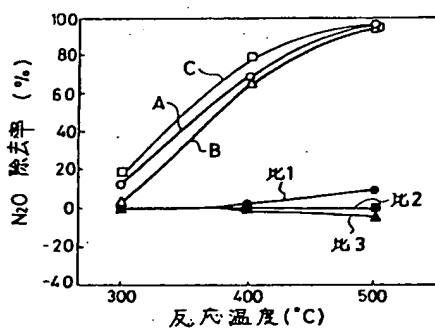
第 5 図



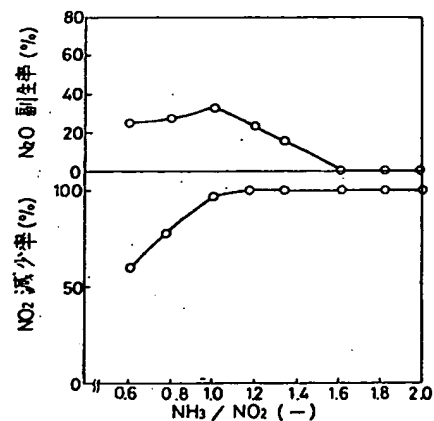
第 6 図



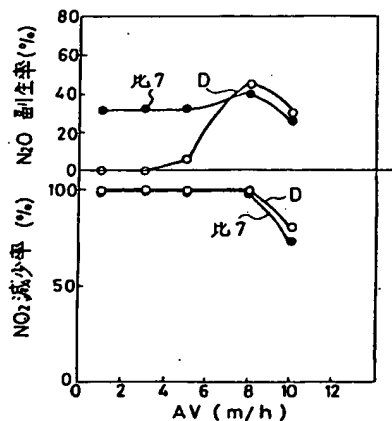
第 7 図



第 9 図



第 8 図



第 10 図

